

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-144471

(43)Date of publication of application : 11.06.1993

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 03-308810

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 25.11.1991

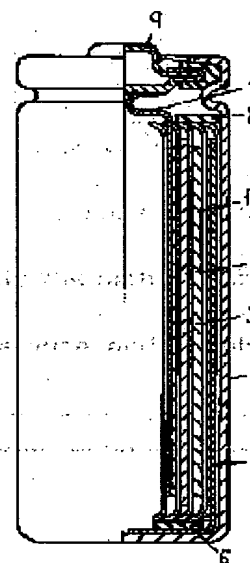
(72)Inventor : NISHIKAWA YUKIO
YAMAURA JUNICHI
MORITA TERUYOSHI

(54) SECONDARY BATTERY WITH NONAQUEOUS ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery, which is embodied light and small, equipped with a high energy density, and presenting excellent resistance against over-discharging.

CONSTITUTION: A positive electrode 1 is made from Li-containing composite oxide of a transfer metal while a negative electrode 2 is made of carbon material, and a metal lithium foil affixed in advance to the positive electrode 1 is allowed to permeate the carbon material of the negative electrode 2 through the action of the potential difference or concentration difference, and thereby the lithium dischargeable is retained by the negative electrode 2. The capacity of Li foil affixation ranges 4-40% of the saturated reversible capacity of carbon material used in the negative electrode 2.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.12.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3030995

[Date of registration] 10.02.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3030995号
(P3030995)

(45) 発行日 平成12年4月10日 (2000. 4. 10)

(24) 登録日 平成12年2月10日 (2000. 2. 10)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

Z

4/02

4/02

C

4/58

4/58

請求項の数 4 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平3-308810

(22) 出願日 平成3年11月25日 (1991. 11. 25)

(65) 公開番号 特開平5-144471

(43) 公開日 平成5年6月11日 (1993. 6. 11)

審査請求日 平成9年12月24日 (1997. 12. 24)

(73) 特許権者 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 西川 幸雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電
器産業株式会社内

(72) 発明者 山浦 純一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電
器産業株式会社内

(72) 発明者 守田 彰克

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電
器産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外 2 名)

審査官 高木 正博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】正極に遷移金属のリチウム含有複合酸化物を、負極活物質に炭素材をそれぞれ用いた非水電解液二次電池であり、正極に予め貼付した金属リチウム箔を電気化学的に炭素材中に拡散させ、放電可能なリチウムを負極の炭素材中に保持させた非水電解液二次電池。

【請求項 2】金属リチウム箔の貼付容量は、負極に用いる炭素材の飽和可逆容量に対してその 4 ~ 40 % である請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 3】負極の炭素材は、粉末 X 線回折法による格子面間隔 (d_{002}) が 0. 342 nm 以下である請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 4】正極活物質は、一般式 $LiMO_2$ あるいは LiM_2O_4 (但し M はコバルト、マンガン、ニッケル、鉄のいずれか) を、単独かあるいはコバルト、マンガ

2

ン、ニッケル、鉄の一部を他の遷移金属で置換したリチウム含有複合酸化物である請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水電解液二次電池、特にリチウム二次電池の耐過放電特性の向上に関するものである。

【0002】近年、携帯電話、カムコーダなどのコードレス情報・通信機器の目覚ましいポータブル化、インテリジェンス化に伴い、その駆動用電源電池として小形軽量で、高エネルギー密度の二次電池が求められている。非水電解液二次電池、特にリチウム二次電池は次世代電池の主力として大いに期待され、その潜在的な市場規模も非常に大きい。

【0003】

【従来の技術】従来、リチウム二次電池としては、正極活物質に遷移金属の酸化物、硫化物、例えば二酸化マンガ
ン(MnO_2)、二硫化モリブデン(MoS_2)などを、負極活物質に金属リチウムをそれぞれ用いた電池系が提案されていた。しかし、この電池では、充電時のリチウムの析出形態が、非水電解液の組成、充電条件などの影響を大きく受け、主として針状や苔状となり、これが負極から脱落して、あるいはセパレータを貫通して正極と接触し、内部短絡や発火の原因となるなど、安全性に問題があるとされていた。

【0004】そこで、正、負極に電気化学的にリチウムをインターカレーション／ディインターカレーションする化合物をそれぞれ用いた電池系が提案された。この電池では、充電時にリチウムが電極上に析出することではなく、安全性が期待できると同時に急速充電特性にも優れていると考えられ、現在、研究開発が活発に行われている。

【0005】そして、この電池では、正極活物質としては遷移金属のリチウム含有複合酸化物、すなわち層状構造を有する LiMO_2 あるいはスピネル構造を有する LiM_2O_4 (但しMは遷移金属、例えばコバルト、マンガ
ン、ニッケル、鉄のいずれか)などが、高電圧、高エネルギー密度を有するものとして注目されている。

【0006】一方、負極活物質としては、層状構造を有する炭素材が可逆的にリチウムをインターカレーション／ディインターカレーションするものとして有望視されており、そのインターカレーション／ディインターカレーションにおける可逆性と炭素材の物性、構造との関係などについてさかんに検討が進められている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、正極活物質に遷移金属のリチウム含有複合酸化物を、負極物質に炭素材を用いることにより、小形軽量で、安全性にも優れた高エネルギー密度の非水電解液二次電池を提供できると考えられる。

【0008】しかし、この電池にはまだいくつかの課題が残されている。そのひとつとして、耐過放電特性の向上が挙げられる。

【0009】最近のコードレス情報・通信機器には、電源電池の浪費を避けるためいわゆるオートパワーオフ機能が搭載されている場合が多い。この機能はパワーオン状態で、(1)機器は駆動していない、いわゆるポーズ状態で一定時間経過した場合、(2)機器は駆動しており、電池電圧が設定下限電圧に到達した場合、に自動的にパワーオフ状態となるものである。

【0010】このオートパワーオフ機能が作動した状態のままですらに放電された場合、電池は回路負荷により放電し続け、やがて電池電圧が0Vに到達する。したがって、このような過放電後においても再充電すれば容量

が回復する、いわゆる耐過放電特性に優れなければ、電池の実用性は非常に低いものとなる。

【0011】しかし、正極の活物質に遷移金属のリチウム含有複合酸化物を、負極物質に炭素材をそれぞれ用いた非水電解液二次電池の場合、このような過放電後に電池を再充電しても容量がほとんど回復せず、しかもサイクルに伴う容量劣化が過放電前と比較して非常に大きくなることがわかった。

【0012】負極物質に炭素材を用いる場合、負極の電位、すなわち炭素材がリチウムをインターカレーション／ディインターカレーションする電位は、炭素材の物性、特に層状構造の発達の度合い(層間距離、c軸方向の層の重なり、a軸方向の層の広がり)により異なるが、リチウムに対して約1.5V以下である。

【0013】しかし、この電池を過放電した場合は負極の電位がリチウムに対して約3.2V以上にまで上昇して正極の電位と等しくなり、電池電圧が0Vに到達していることがわかった。

【0014】このため、炭素材の物性および構造が変化して、リチウムのインターカレーション／ディインターカレーションにおける可逆性が失われ、それが過放電後に電池を再充電しても容量がほとんど回復せず、サイクルに伴う容量劣化が過放電前と比較して非常に大きくなる原因であると考えられる。

【0015】本発明は、この課題を解決するものであり、リチウム二次電池の耐過放電特性を向上させることを目的とするものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は、正極に遷移金属のリチウム含有複合酸化物を、負極に炭素材をそれぞれ用いた非水電解液二次電池であり、正極に予め貼付した金属リチウム箔を電位差または濃度差によって負極の炭素材中に拡散することで、負極に放電可能なリチウムを保持させたものである。

【0017】さらに、そのリチウム箔の貼付容量は、負極に用いる炭素材の飽和可逆容量に対して4~40%としたものである。

【0018】ここで、負極に用いる炭素材の飽和可逆容量は以下の手法により算出した。正極活物質に炭素材を、負極活物質に金属リチウムをそれぞれ用いて、20℃で電流密度0.5mA/cm²の定電流充放電を5サイクル繰り返した。このときの容量を飽和可逆容量とした。なお、充電時の上限電圧は1.0V、放電時の下限電圧は0Vとした。

【0019】加えて正極活物質には、一般式 LiMO_2 あるいは LiM_2O_4 (但しMはコバルト、マンガ
ン、ニッケル、鉄のいずれか)を、単独かあるいはコバルト、マンガ
ン、ニッケル、鉄の一部を他の遷移金属で置換したリチウム含有複合酸化物を、一方、負極物質には、粉末X線回折法による格子面間隔(d_{002})が0.342

nm以下の炭素材を用いることが好ましい。

【0020】

【作用】本発明により、正極に予め貼付した金属リチウム箔は、非水電解液の存在下で充電により正極から溶解して負極に移動する。そして、電気化学的に炭素材にインターカレーションされ、放電可能なリチウムとして保持される。

【0021】この炭素材に保持されたリチウムが、過放電時に放電することにより負極の電位が上昇することはない。このため、炭素材の物性および構造は変化せず、リチウムのインターカレーション／ディインターカレーションにおける可逆性は失われない。したがって過放電後の電池でも、再充電によって容量が速やかに回復し、サイクルに伴う容量劣化が過放電前と比較して変化することはない。すなわち、耐過放電特性を向上させることができる。

【0022】

【実施例】以下、本発明の実施例について図面とともに説明する。本発明の円筒形リチウム二次電池の構成縦断面図を図1に示す。

【0023】正極板1は、炭酸リチウム (LiCO_3) と四酸化三コバルト (Co_3O_4) を混合して空気中において900℃で焼成したコバルト酸リチウム (LiCoO_2) を活物質とし、これに導電剤としてアセチレンブラックを3重量%混合した後、結着剤としてポリ四フッ化エチレン樹脂の水性ディスパージョンでポリ四フッ化エチレン樹脂を7重量%練合してペースト状とした合剤を、アルミニウム箔からなる芯材の両面に塗着、乾燥し圧延したものである。またその端部に正極リード板4をスポット溶接している。この正極板の寸法は、幅40mm、長さ250mmであり、厚さは0.170mmである。

【0024】また負極板2は、メソフェーズピッチをアルゴン雰囲気下において2800℃で熱処理した球状黒鉛を活物質とし、これに結着剤としてポリ四フッ化エチレン樹脂の水性ディスパージョンでポリ四フッ化エチレン樹脂を5重量%練合してペースト状とした合剤を、銅箔からなる芯材の両面に塗着、乾燥し圧延したものである。またその端部に負極リード板5をスポット溶接している。この負極板の寸法は、幅42mm、長さ270mm、厚さは0.205mmである。

【0025】ここで、物性、構造の異なる種々の炭素材について予備検討を進めたところ、粉末X線回折法による格子面間隔 (d_{002}) が0.342nm以下の炭素材が高容量であり、可逆性にも優れることがわかった。ちなみに、メソフェーズピッチをアルゴン雰囲気下において2800℃で熱処理した球状黒鉛は、粉末X線回折法による格子面間隔 (d_{002}) が0.342nm以下であった。

【0026】セパレータ3はポリプロピレンからなる多孔性フィルムを、正極板および負極板よりも幅広く裁断

したものを用いた。

【0027】正極板および負極板を、セパレータを介在させて全体を渦巻状に巻回して極板群を構成した。

【0028】次に、上記極板群の上下部を温風で加熱し、セパレータ3を熱収縮させる。極板群の下側には下部絶縁リング6を装着し、電池ケース7は収容した負極リード板5を電池ケース7にスポット溶接する。また極板群の上側には上部絶縁リング8を装着し、電池ケース7の上部に溝入れした後、非水電解液を注入する。非水電解液は、エチレンカーボネート (EC) およびジエチレンカーボネート (DEC) を体積比1:1に混合し、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を1モル/l溶解させた。予めガスケットが組み込まれた組立封口板9と、正極リード板4をスポット溶接した後、この組立封口板9を電池ケース7に装着しカシメ封口して電池を構成した。この電池の寸法は、外径14mm、総高50mm (単3形) である。

【0029】評価試験

構成した電池の耐過放電特性は以下の試験方法で評価した。まず、20℃で100mAの定電流充放電を50サイクル繰り返した。なお、充電時の上限電圧は4.1V、放電時の下限電圧は3.0Vとした。その後、電池を放電状態から過放電状態としてさらに1kΩの定抵抗放電を2週間継続した。このとき、参照極として金属リチウムを用いて正、負極の過放電挙動を観察した結果を図2に示した。そして、再び100mAの定電流充放電を50サイクル繰り返した。ここでの容量回復特性および過放電前後でサイクル特性を比較した結果を図3に示した。

【0030】図3から明らかなように、過放電後は充電しても容量は約55%しか回復せず、しかもサイクルに伴う容量劣化が過放電前と比較して著しく大きいことがわかった。

【0031】通常の充放電において、正極の電位はこの付近であり問題はないと考えられるが、負極の電位は約0.1V (充電時) から約0.5V (放電時) である。

【0032】また図2に示すように、負極の電位が過放電時にリチウムに対して3.2V以上にまで上昇して正極の電位と等しくなり、電池電圧が0Vに到達していることがわかった。

【0033】

【0034】このため、炭素材の物性および構造が変化して、リチウムのインターカレーション／ディインターカレーションにおける可逆性が失われる。その結果、過放電後に再充電しても容量がほとんど回復せず、サイクルに伴う容量劣化が過放電前と比較して非常に大きくなると考えられる。

【0035】実施例1

予め金属リチウム箔を貼付した正極板を用いて前記の場合と同様に電池を構成し、電気化学的にリチウムを負極

の炭素材に拡散保持させた後、耐過放電特性を評価した。一例として金属リチウム箔の貼付容量を炭素材の飽和可逆容量に対して20%とした場合の、正、負極の過放電挙動を観察した結果を図4に示した。このときの金属リチウム箔の寸法は幅40mm、長さ40mm、厚さは0.030mmとした。

【0036】また、金属リチウム箔の貼付容量と耐過放電特性としての容量回復特性との関係を図5に示した。このときの金属リチウム箔の寸法は幅40mm、長さ40mmで固定し、容量は厚さで調整した。

【0037】図5から明らかなように、金属リチウム箔の貼付容量を炭素材の飽和可逆容量に対して4%以上とすれば従来例と比較して良好な耐過放電特性が得られることがわかった。

【0038】また、図4に示すように、負極の電位が過放電時にリチウムに対して1.5V前後までしか上昇しないことがわかった。さらに、正極板への金属リチウム箔の貼付容量を炭素材の飽和可逆容量に対して4%以上とすれば同様の過放電挙動となることを確認した。

【0039】これは、正極板に貼付した金属リチウム箔が、非水電解液の存在下で充電によって正極から溶解し負極に移動する。そして、電気化学的に炭素材中にインターカレーションされ、放電可能なリチウムとして炭素材中に保持されて、これが過放電時に放電したためであると考えられる。

【0040】このため、炭素材の物性および構造が変化せず、リチウムのインターカレーション/ディインターカレーションにおける可逆性が失われない。したがって過放電後の電池であっても、再充電によって容量が速やかに回復し、サイクルに伴う容量劣化が過放電前と比較して変化しない。すなわち、良好な耐過放電特性が得られたと考えられる。

【0041】ここで、金属リチウム箔の正極板への貼付容量を、炭素材の飽和可逆容量に対して4%以上とした場合には容量回復特性は良好であった。しかしさらに、40%以上と多くした場合には容量回復特性が劣化し始める。これは、金属リチウム箔の貼付容量が増加すると、正極の電位が過放電時にリチウムに対して1.5V以下にまで下降してから負極の電位と等しくなり、電池電圧が0Vに到達するまでの容量が増加することから、コバルト酸リチウム(LiCoO₂)の物性および構造が変化して、リチウムのインターカレーション/ディインターカレーションにおける可逆性が失われたためであると考えられる。

【0042】したがって、正極板に貼付した金属リチウム箔を電解液中に溶解させ、電気化学的に負極の炭素材中に拡散して放電可能なリチウムを保持させるに当って、その正極板への金属リチウム箔の貼付容量は、負極に用いる炭素材の飽和可逆容量に対して4~40%とす

るのが好ましい。

【0043】なお、本実施例では正極活物質にコバルト酸リチウム(LiCoO₂)を用いたが、LiMO₂あるいはLiM₂O₄(但しMはコバルト、マンガン、ニッケル、鉄のいずれか)を、単独かあるいはコバルト、マンガン、ニッケル、鉄の一部を他の遷移金属で置換したリチウム含有複合酸化物を用いた場合もほぼ同様の効果が得られた。

【0044】また、本実施例では非水電解液の溶質に六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を用いたが、他のリチウム塩、例えば過塩素酸リチウム(LiClO₄)、六フッ化砒酸リチウム(LiAsF₆)、ホウフッ化リチウム(LiBF₄)などを用いた場合も同様の効果が得られた。

【0045】さらに、本実施例では非水電解液の溶媒にエチレンカーボネート(EC)およびジエチレンカーボネート(DEC)を混合して用いたが、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)などのエステル類、テトラヒドロフラン(THF)などのエーテル類などを、単独あるいはこれらを混合して用いた場合も同様の効果が得られた。

【0046】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、正極に遷移金属のリチウム含有複合酸化物を、負極に炭素材をそれぞれ用いた非水電解液二次電池において、正極板に予め貼付した金属リチウムを電気化学的に炭素材に拡散してインターカレートさせ、放電可能なリチウムを炭素材に保持させることにより、この種の電池の耐過放電特性を著しく向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の円筒形リチウム二次電池の構成を示す縦断面図

【図2】これまでの電池の正、負極の過放電挙動を示す図

【図3】これまでの電池の耐過放電特性を示す図

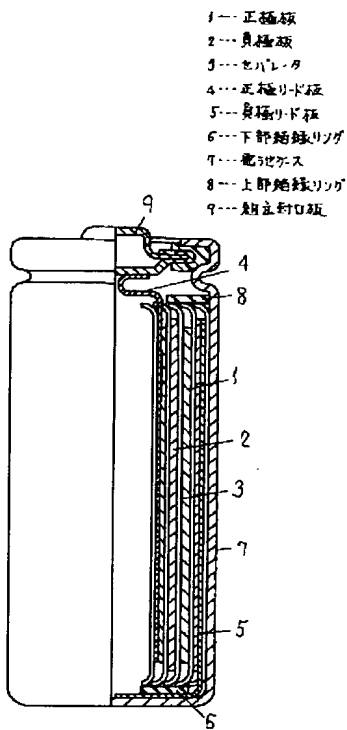
【図4】本発明の実施例1における正、負極の過放電挙動を示す図

【図5】本発明の金属リチウムの貼付容量と耐過放電特性との関係を示す図

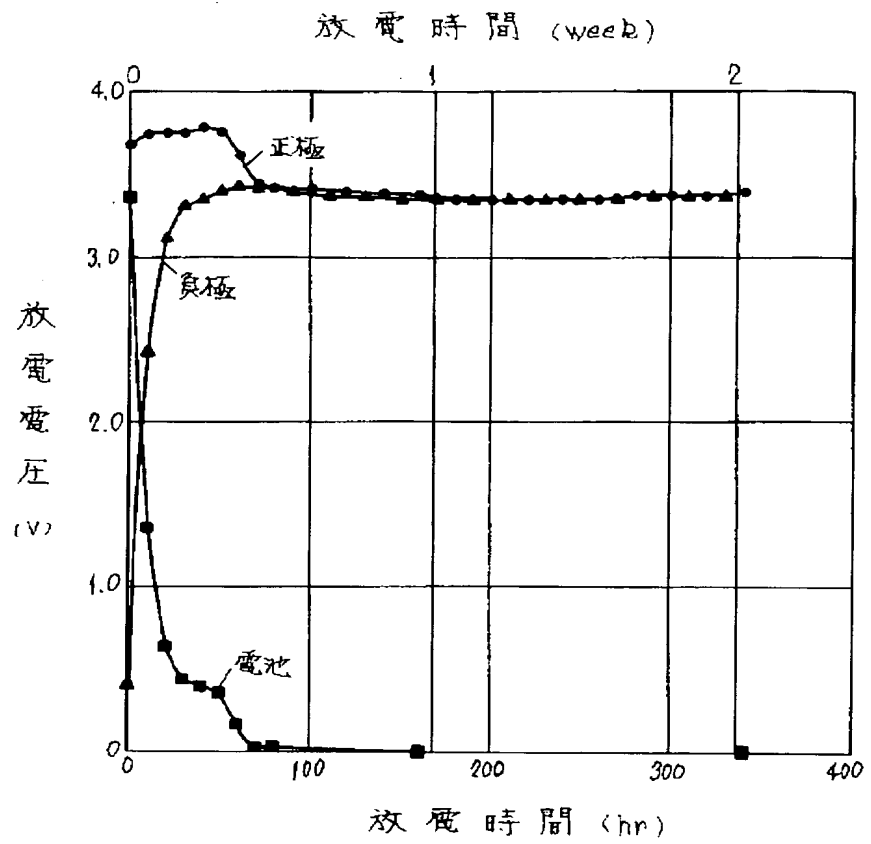
【符号の説明】

- 1 正極板
- 2 負極板
- 3 セパレータ
- 4 正極リード板
- 5 負極リード板
- 6 下部絶縁リング
- 7 電池ケース
- 8 上部絶縁板
- 9 組立封口板

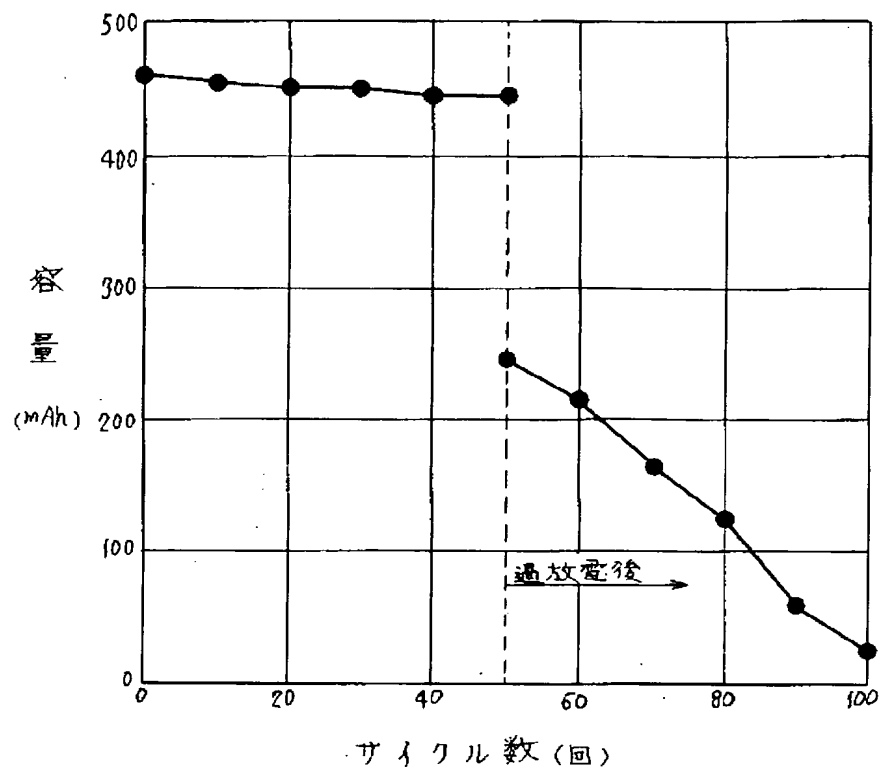
【図1】



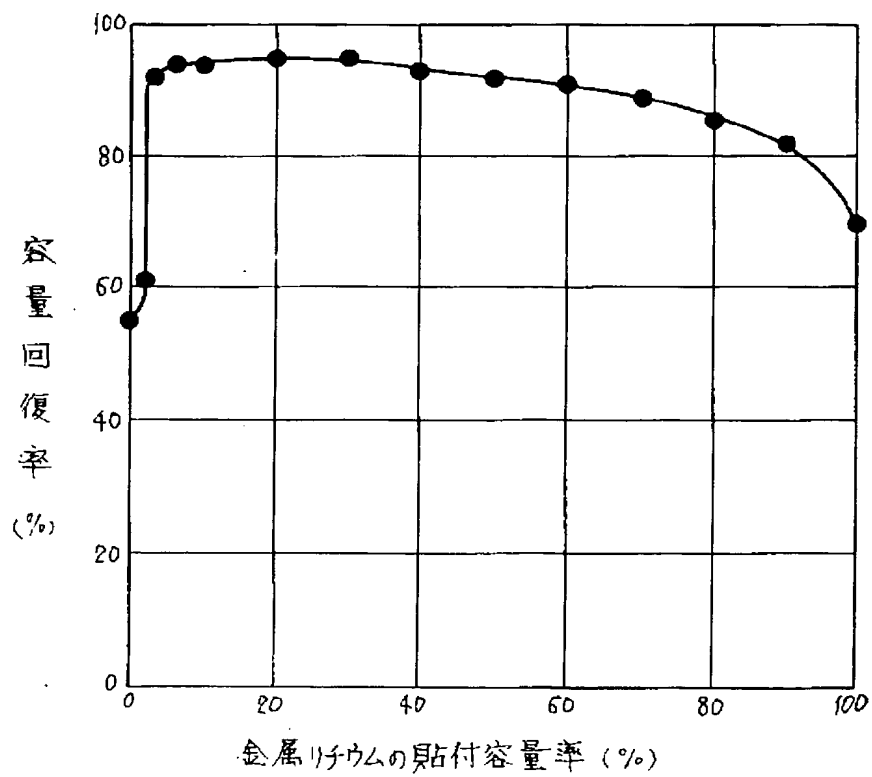
【図2】



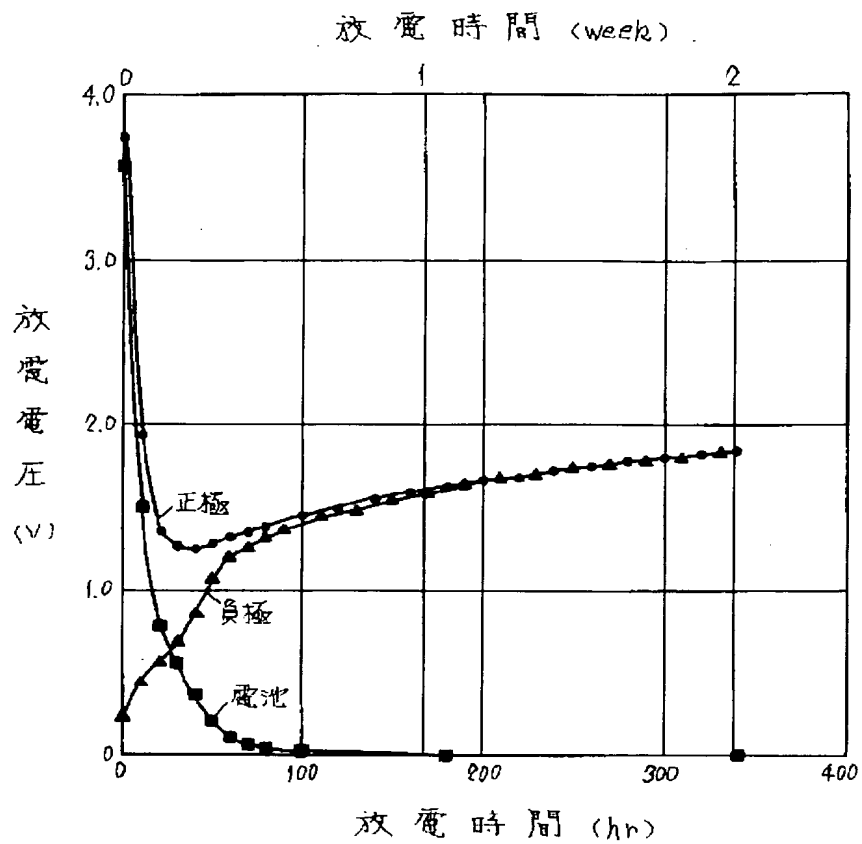
【図3】



【図5】



【図4】



フロントページの続き

- (56) 参考文献 特開 平4-229561 (JP, A)
 特開 平4-192257 (JP, A)
 特開 平4-188559 (JP, A)

(58) 調査した分野(Int. Cl. 7, DB名)

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58